

明 細 書

ゴム状重合体粒子の製造方法およびこれを含有する樹脂組成物の製造方法

5 技術分野

本発明は、ゴム状重合体粒子の水性ラテックスから、精製されたゴム状重合体粒子を製造し、ならびに精製されたゴム状重合体粒子を有機溶媒に再分散した分散体を製造する方法に関する。

- また本発明は、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂にゴム弾性体等のゴム状重合体粒子が分散した樹脂組成物の製造方法に関し、不純物が従来と比較して大幅に低減された樹脂組成物を提供することができる。

さらに本発明の好ましい態様によれば、工程の連続化により効率良く製造できるため、設備コストが抑制された製造方法を提供することができる。

15 背景技術

従来、ゴム状重合体粒子の水性ラテックスからゴム状重合体を製造する場合、様々な方法により、まず凝集体を得て、その後、該凝集体を脱水若しくは脱溶媒後乾燥してゴム状重合体を得る方法が実施されている。

- 前記凝集体を得る方法としては、例えば、（１）無機電解質または酸を凝固剤として添加する方法、（２）高分子凝集剤を添加する方法、（３）有機溶媒を直接ラテックスと接触させる方法、（４）ラテックスを加熱、または凍結させる方法、（５）機械的な剪断力を与える方法、或いはこれらを適宜組み合わせた方法が提案されている。

- この際、得られた凝集体から重合体由来の乳化剤や電解質、さらには凝固剤として使用された無機電解質などの不純物を除去する方策としては、凝集体を水と接触させる方法が広く行われている。しかしながら、これらの不純物を除去するために大量の水を必要とするのみならず、十分に不純物を除去できないのが現状である。また、有機溶媒により洗浄する方法も行われているが、工程が複雑となり工業的に不利なプロセスとなる。

一方、反応性基を有する重合性有機化合物の硬化物、例えばエポキシ樹脂の硬化物は、寸法安定性、機械的強度、電氣的絶縁特性、耐熱性、耐水性、耐薬品性などの多くの点で優れている。しかしながら、エポキシ樹脂の硬化物は破壊靱性が小さく、非常に脆性的な性質を示すことがあり、広い範囲の用途においてこのような性質が問題となることが多い。

これらの問題を解決するための手法の一つとして、エポキシ樹脂中にゴム成分を配合することが試みられている。その中でも、乳化重合、分散重合、懸濁重合に代表される水媒体中の重合方法などを用いて予め粒子状に調製したゴム状重合体を配合する方法は、例えば、エポキシ樹脂に対して非架橋の不定形ゴム成分を溶解混合した後、硬化過程において相分離を生じさせることで、エポキシ樹脂硬化物連続相にゴム成分の分散相を生成させる様な方法と比較して、原理上、配合硬化条件による分散状態の変動を生じにくいこと、ゴム成分を予め架橋しておくことでエポキシ樹脂硬化物連続相へのゴム成分の混入がなく耐熱性や剛性の低下が少ないこと、などの種々の利点が考えられることから、各種の製造方法が提案されている。

例えば、(6) ノニオン乳化剤等を用いた乳化重合で作成された部分架橋ゴム状ランダム共重合体粒子を乳化剤の曇点以上に加熱して凝固させた後に、必要に応じて凝固体を水洗し、エポキシ樹脂と混合する方法（例えば、特許第1708498号公報、特許第2751071号公報、および特開平5-295237号参照）、(7) ゴム状重合体ラテックスとエポキシ樹脂を混合した後、水分を除去して混合物を得る方法（例えば、特開平6-107910号公報参照）、(8) ゴム状重合体ラテックスを有機溶剤の存在下、エポキシ樹脂に混合して混合物を得る方法（例えば、米国特許第4778851号明細書参照）、が開示されている。

上記(6)の方法では、無機電解質を中心とした凝固剤の使用により凝集体を得る方法であるので、乳化剤などの不純物は凝集の際に重合体に付着するかまたは凝集した重合体内部に閉じこめられるなどして、大量の水を使用する割には不純物を十分に除去できていないのが現状である。さらに、加熱による凝固を含め、凝固によりゴム状重合体粒子同士が強固に固着しているために、エポキシ樹脂に

混合する際、相当の機械的剪断力による粉碎や分散操作を必要とし、かつ多量のエネルギーを使用する割にはエポキシ樹脂中にゴム状重合体粒子を均一に分散させることは困難であることが多い。

上記（７）の方法では、重合体由来の乳化剤や電解質などの不純物がそのまま残存する上、エポキシ樹脂が水に難溶性であるため、相当の機械的剪断力を駆使してもなお未混合部分があり、この未混合部分で凝集体の塊状物が発生する場合がある。

上記（８）の方法では、凝固操作を伴わないのでゴム状重合体が均一に分散したエポキシ樹脂組成物を得やすいが、ゴム状重合体ラテックスとエポキシ樹脂を混合するに当たり、有機溶剤と共に系中（混合物中）に存在する多量の水分（有機溶剤が溶解可能な水分量以上の水分）を分離、あるいは留去する必要があるが、有機溶剤層と水層の分離には例えば一昼夜等の、多大な時間を要するか、あるいは有機溶剤層と水層が安定な乳化懸濁状態を形成するために実質的には分離が困難となる場合がある。また水分を留去する場合には、多量のエネルギーを必要とする上、通常ゴム状重合体ラテックスの製造に使用する乳化剤、副原料等の水溶性不純物が組成物中に残留してしまい、品質的にも劣るものとなる。このため、分離、留去のいずれの方法においても水分の除去が煩雑であり、工業的に好ましいとはいえない。

本発明の目的は、ゴム状重合体粒子の水性ラテックスから精製されたゴム状重合体粒子を製造する方法として、水性ラテックスの状態で得たゴム状重合体粒子を有機溶剤の存在下に凝固剤を用いずに緩凝集体を得るとともに不純物を水相側に排出させる効率的な製造法を提供することであり、好ましくは連続処理によりさらに効率的で設備コストを抑制できる製造法を提供することにある。また、該緩凝集体を前記有機溶媒に再度分散させた後、反応性基を有する重合性有機化合物と混合することにより、反応性基を有する重合性有機化合物中にゴム状重合体粒子を均一に混合分散でき、重合体粒子由来の乳化剤や電解質などの不純物を大幅に低減した樹脂組成物を簡便かつ効率的に製造する方法を提供することにある。

発明の開示

本発明は、

- (1) ゴム状重合体粒子 (A) の水性ラテックスを水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) と混合して得られる混合物 (C) に対して、水 (D) を接触させて、
5 有機溶媒 (B) を含有するゴム状重合体粒子 (A) の凝集体 (F) を水相 (E) 中に生成させた後、凝集体 (F) を分離することを特徴とする、精製ゴム状重合体粒子 (A) の製造方法に関する (請求項 1)。
- (2) 混合物 (C) に対して、水 (D) を連続的に混合接触させることを特徴とする、請求項 1 記載の製造方法に関する (請求項 2)。
- 10 (3) 混合物 (C) と水 (D) を攪拌装置の底部より供給し、凝集体 (F) と水相 (E) の混合物を攪拌装置の上部より回収することを特徴とする、請求項 2 記載の製造方法に関する (請求項 3)。
- (4) 請求項 1 乃至 3 に記載の製造方法により得られた精製ゴム状重合体粒子 (A) の凝集体 (F) を脱水及び／又は脱溶媒後乾燥することを特徴とする、精
15 製ゴム状重合体粒子 (A) の製造方法に関する (請求項 4)。
- (5) 請求項 1 乃至 3 に記載の製造方法により得られた精製ゴム状重合体粒子 (A) の凝集体 (F) に、ゴム状重合体粒子 (A) と親和性を示す有機溶媒を添加し、該ゴム状重合体粒子 (A) が前記有機溶媒中に分散した分散体 (G) を得ることを特徴とする、分散体 (G) の製造方法に関する (請求項 5)。
- 20 (6) 反応性基を有する重合性有機化合物 (H) にゴム状重合体粒子 (A) を分散した樹脂組成物の製造方法であって、請求項 5 に記載の製造方法により得られた分散体 (G) と前記重合性有機化合物 (H) と混合した後、揮発性成分を留去することを特徴とする、樹脂組成物の製造方法に関する (請求項 6)。
- (7) 反応性基を有する重合性有機化合物 (H) にゴム状重合体粒子 (A) を
25 分散した樹脂組成物の製造方法であって、請求項 1 乃至 3 に記載の製造方法により得られた凝集体 (F) と前記重合性有機化合物 (H) と混合した後、揮発性成分を留去することを特徴とする、樹脂組成物の製造方法に関する (請求項 7)。
- (8) 反応性基を有する重合性有機化合物 (H) がエポキシ樹脂であることを特徴とする、請求項 6 又は 7 に記載の樹脂組成物の製造方法に関する (請求項 8)

）。

(9) 水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) の 20℃における水に対する溶解度が 5 重量%以上、40 重量%以下であることを特徴とする、請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の製造方法に関する (請求項 9)。

- 5 (10) ゴム状重合体粒子 (A) の水性ラテックスおよび水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) を混合して得られる混合物 (C) に対して接触させる水 (D) の量が、有機溶媒 (B) 100 重量部に対し 40 重量部以上、350 重量部以下であることを特徴とする、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の製造方法に関する (請求項 10)。

- 10 (11) 凝集体 (F) 中に含まれる水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) の比率が、凝集体 (F) 全体の重量に対して 30 重量%以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至 10 のいずれかに記載の製造方法に関する (請求項 11)。

- (12) ゴム状重合体粒子 (A) が、2 層以上の多層構造を有する重合体であって、少なくとも 1 層以上の架橋ゴム状重合体層を含むことを特徴とする、請求
15 項 1 乃至 11 のいずれかに記載の製造方法に関する (請求項 12)。

- (13) ゴム状重合体粒子 (A) が、ジエン系単量体および (メタ) アクリル酸エステル単量体から選ばれる少なくとも 1 種以上の単量体 50～100 重量%、および他の共重合可能なビニル単量体 0～50 重量%から構成されるゴム弾性体、ポリシロキサンゴム系弾性体、またはこれらの混合物からなるゴム粒子コア (A
20 -1) 40～95 重量%の存在下に、(メタ) アクリル酸エステル、芳香族ビニル、シアン化ビニル、不飽和酸誘導体、(メタ) アクリルアミド誘導体、マレイミド誘導体から選ばれる少なくとも 1 種以上のビニル重合性単量体を重合して得られるシェル層 (A-2) 5～60 重量%を有するグラフト共重合体であることを特徴とする、請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の製造方法に関する (請求項
25 13)。

- (14) ゴム状重合体粒子 (A) のシェル層 (A-2) に、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、炭素-炭素 2 重結合からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の反応性官能基を有することを特徴とする、請求項 13 記載の製造方法に関する (請求項 14)。

(15) 請求項1乃至3に記載の製造方法により得られる、ゴム状重合体粒子(A)、有機溶媒(B)および水(D)よりなる凝集体(F)に関する(請求項15)。

(16) 請求項1乃至4に記載の製造方法により得られる重合体粒子に関する
5 (請求項16)。

(17) 請求項5に記載の製造方法により得られる、ゴム状重合体粒子(A)、ゴム状重合体粒子(A)と親和性を示す有機溶媒、および水(D)よりなる分散体(G)に関する(請求項17)。

(18) 請求項6乃至14のいずれかに記載の製造方法により得られる樹脂組
10 成物に関する(請求項18)。

(19) 請求項8乃至14のいずれかに記載の製造方法により得られるエポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化成形物に関する(請求項19)。

本発明の製造方法においては、まず、ゴム状重合体粒子(A)の水性ラテック
15 スを、水に対し部分溶解性を示す有機溶媒(B)と混合する。

前記ゴム状重合体粒子(A)については特に制限は無いが、ゴムとしての設計及び本発明の製造方法における樹脂組成物の製造の容易さを両立しやすいという点より、2層以上の多層構造を有する重合体であることが好ましく、特にコアシェル型ポリマーと称されるものが好ましい。コアシェル型ポリマーとは、エラス
20 トマーまたはゴム状の重合体を主成分とするポリマーより形成されるゴム粒子コア(A-1)と、これにグラフト重合されたポリマー成分より形成されるシェル層(A-2)から構成されるポリマーであるが、シェル層(A-2)は、グラフト成分を構成するモノマーを前記コアにグラフト重合することでゴム粒子コア(A-1)の表面の一部若しくは全体を覆うことを特徴とする。

25 前記ゴム粒子コア(A-1)を構成するポリマーは架橋されており、ゴム粒子コア(A-1)を構成するポリマーは適切な溶媒に対して膨潤しうるが、実質的には溶解しないものが好ましい。またゴム粒子コア(A-1)は、エポキシ樹脂に分散させることを目的とする場合は、エポキシ樹脂に不溶であることが好まし

く、さらにゴム粒子コア（A-1）のゲル含量は、ゴム粒子コア（A-1）中、60重量%以上、より好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上、最も好ましくは95重量%以上である。一方、乳化重合等の既知の重合法により容易に製造が可能であり、ゴムとしての性質が良好であることから、ゴム粒子コア（A-1）を構成するポリマーはガラス転移温度（ T_g ）が0℃以下、好ましくは-10℃以下である。

ゴム粒子コア（A-1）を構成するポリマーは、安価に入手でき、しかも得られる重合体のゴムとしての性質が優れているという点から、ジエン系単量体（共役ジエン系単量体）および（メタ）アクリル酸エステル系単量体から選ばれる少なくとも1種以上の単量体を50～100重量%、および他の共重合可能なビニル単量体0～50重量%から構成されるゴム弾性体、ポリシロキサンゴム系弾性体、またはこれらを併用することが好ましい。なお、本発明において（メタ）アクリルとは、アクリルおよび／またはメタクリルを意味する。

前記ゴム弾性体を構成するジエン系単量体（共役ジエン系単量体）としては特に制限されるものではなく、例えば、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等を挙げることができる。中でも、得られる重合体のゴムとしての性質が優れているという点から、ブタジエンが特に好ましい。また（メタ）アクリル酸エステル系単量体としては特に制限されるものではなく、例えば、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルメタクリレートなどが挙げられるが、得られる重合体のゴムとしての性質が優れているという点から、ブチルアクリレート若しくは2-エチルヘキシルアクリレートが特に好ましい。これらは1種類あるいは2種以上を組み合わせて使用できる。

さらに、前記ゴム弾性体は、ジエン系単量体または（メタ）アクリル酸エステル系単量体の他に、これらと共重合可能なビニル単量体との共重合体であってもよい。ジエン系単量体または（メタ）アクリル酸エステル系単量体と共重合可能なビニル単量体としては、芳香族ビニル系単量体、シアン化ビニル系単量体等が例示できる。芳香族ビニル系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン等が使用可能であり、シアン化ビニル系単量体としては、例えば、（メタ）アクリロニトリル、或いは置換アクリロニトリル等が使用

可能である。これらは1種類或いは2種以上を組み合わせ使用できる。

前記のジエン系単量体若しくは(メタ)アクリル酸エステル系単量体の使用量は、前記ゴム弾性体全体の重量に対して好ましくは50重量%以上、より好ましくは60重量%以上である。ゴム弾性体全体に対するジエン系単量体若しくは(メタ)アクリル酸エステル系単量体の使用量が50重量%未満の場合には、反応性基を有する重合性有機化合物(H)の硬化物、例えばエポキシ樹脂に対して靱性を付与する能力が低下する場合がある。一方、これらと共重合可能な単量体の使用量は、ゴム弾性体全体の重量に対して好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下である。

また、前記ゴム弾性体を構成する成分として、架橋度を調節するために、多官能性単量体を含んでいても良い。多官能性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、(イソ)シアヌル酸トリアリル、(メタ)アクリル酸アリル、イタコン酸ジアリル、フタル酸ジアリル等を例示できる。これらの使用量はゴム弾性体の全重量に対して10重量%以下、好ましくは5重量%以下、更に好ましくは3重量%以下である。使用量が10重量%を超えると、ゴム粒子コア(A-1)が有する、反応性基を有する重合性有機化合物(H)の硬化物に靱性を付与する能力が低下する傾向がある。

また、前記ゴム弾性体を構成するポリマーの分子量や架橋度を調節するために、必要に応じて連鎖移動剤を使用してもよい。連鎖移動剤としては、例えば、炭素数5~20のアルキルメルカプタン等が例示できる。これらの使用量はゴム弾性体の全重量に対して5重量%以下、好ましくは3重量%以下である。使用量が5重量%を超えると、ゴム粒子コア(A-1)の未架橋成分の量が増加するため、例えばエポキシ樹脂組成物を調製した場合に、組成物の耐熱性、剛性等に悪影響を与える傾向がある。

さらに、ゴム粒子コア(A-1)として、前記ゴム弾性体に替えて、またはこれらと併用して、ポリシロキサンゴム系弾性体を使用することも可能である。ゴム粒子コア(A-1)としてポリシロキサンゴム系弾性体を使用する場合には、例えば、ジメチルシリルオキシ、メチルフェニルシリルオキシ、ジフェニルシリルオキシ等の、アルキル或いはアリール2置換シリルオキシ単位から構成される

ポリシロキサンゴムが使用可能である。また、このようなポリシロキサンゴムを使用する場合には、必要に応じて、重合時に多官能性のアルコキシシラン化合物を一部併用するか、ビニル反応性基を持ったシラン化合物をラジカル反応させること等により、予め架橋構造を導入しておくことがより好ましい。

- 5 シェル層（A-2）は、ゴム状重合体粒子（A）が反応性基を有する重合性有機化合物中（H）で安定に一次粒子の状態で分散するための、反応性基を有する重合性有機化合物（H）に対する親和性を与えることができる。

10 シェル層（A-2）を構成するポリマーは、前記ゴム粒子コア（A-1）を構成するポリマーにグラフト重合されており、実質的にコア部（A-1）を構成するポリマーと結合していることが好ましい。シェル層（A-2）を構成するポリマーは、本発明の製造方法において樹脂組成物の製造を容易にする点から、70重量%以上、より好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上が前記コア部（A-1）に結合していることが望ましい。

15 シェル層（A-2）は、反応性基を有する重合性有機化合物中にゴム状重合体粒子を均一に混合分散しやすいという点から、後述する有機溶媒（B）及び反応性基を有する重合性有機化合物（H）に対して膨潤性、相容性もしくは親和性を有するものが好ましい。また、シェル層（A-2）は、使用時の必要性に応じて、反応性基を有する重合性有機化合物（H）もしくは使用時に配合される硬化剤との反応性を有し、反応性基を有する重合性有機化合物（H）が硬化剤と反応して
20 硬化する条件下において、これらと化学反応し結合を生成できる機能を有するものであることが好ましい。

25 シェル層（A-2）を構成するポリマーは、（メタ）アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、不飽和酸誘導体、（メタ）アクリルアミド誘導体、マレイミド誘導体より選ばれる1種以上の成分を重合若しくは共重合して得られる重合体若しくは共重合体であることが好ましい。また、特にシェル層（A-2）にエポキシ樹脂硬化時の化学反応性を求める場合には、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物またはシアン化ビニル化合物等に加えて、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、炭素-炭素2重結合、アミノ基、アミド基等から選ばれる1種以上の官能基であって、後述する反応性基

を有する重合性有機化合物 (H) あるいはその硬化剤、硬化触媒等との反応性を有する官能基を含有する単量体を1種類以上共重合して得られる共重合体を用いることが好ましい。更に前記官能基としては、エポキシ基、カルボキシ基、水酸基、炭素-炭素2重結合からなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性官能基であることがより好ましい。

前記の(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルなど(メタ)アクリル酸アルキルエステルがあげられる。芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、アルキル置換スチレン、さらにプロモスチレン、クロロスチレン等のハロゲン置換スチレン類などがあげられる。また、シアン化ビニル化合物としては、(メタ)アクリロニトリルおよび置換アクリロニトリルが例示される。また、前記反応性を有する官能基を含有する単量体としては、例えば反応性側鎖を有する(メタ)アクリル酸エステル類として、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、(メタ)アクリル酸グリシジルなどがあげられる。反応性基を含有するビニルエーテルとして、グリシジルビニルエーテル、アリルビニルエーテルなどがあげられる。不飽和カルボン酸誘導体としては、例えば(メタ)アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸などがあげられる。(メタ)アクリルアミド誘導体としては、(メタ)アクリルアミド(N-置換物を含む)などがあげられる。マレイミド誘導体としては、マレイン酸イミド(N-置換物を含む)があげられる。

ゴム状重合体粒子(A)の好ましいゴム粒子コア(A-1)/シェル層(A-2)比率(重量比)は、40/60~95/5の範囲であり、より好ましくは50/50~95/5であり、更に好ましくは60/40~85/15である。前記(A-1)/(A-2)比率が40/60をはずれてゴム粒子コア(A-1)の比率が低下すると、反応性基を有する重合性有機化合物(H)に対する靱性改良効果が低下する傾向がある。逆に95/5をはずれシェル層(A-2)の比率が低下すると、本製法における取扱い時に凝集をきたし易く操作性に問題が生じるとともに期待する物性が得られない可能性がある。

ゴム状重合体粒子（A）は、周知の方法、例えば、乳化重合、懸濁重合、マイクロサスペンション重合などで製造することができる。この中でも特に、ゴム状重合体粒子の組成設計が容易である、工業生産が容易である、さらに本製造法に好適なゴム状重合体粒子のラテックスが容易に得られるなどの点から、乳化重合による製造方法が好適である。水媒体中での乳化若しくは分散剤としては、水性ラテックスのpHを中性とした場合でも乳化若しくは分散安定性が損なわれないものを用いることが好ましい。具体的には、ジオクチルスルホコハク酸やドデシルベンゼンスルホン酸等に代表される様なアルキルまたはアリールスルホン酸、アルキルまたはアリールエーテルスルホン酸、ドデシル硫酸に代表されるようなアルキルまたはアリール硫酸、アルキルまたはアリールエーテル硫酸、アルキルまたはアリール置換磷酸、アルキルまたはアリールエーテル置換磷酸、ドデシルザルコシン酸に代表されるようなN-アルキルまたはアリールザルコシン酸、オレイン酸やステアリン酸等に代表されるようなアルキルまたはアリールカルボン酸、アルキルまたはアリールエーテルカルボン酸等の、各種の酸類のアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、アルキルまたはアリール置換ポリエチレングリコール等の非イオン性乳化剤或いは分散剤、ポリビニルアルコール、アルキル置換セルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸誘導体等の分散剤が例示される。これらは1種類または2種以上を適宜組み合わせ使用できる。

上記の乳化若しくは分散剤は、本発明の趣旨から言えば、ゴム状重合体粒子（A）のラテックス作成過程において乳化・分散安定性に支障を来さない範囲でできる限り少量を使用することが好ましく、あるいは、本製法において製造される樹脂組成物の物性に影響を及ぼさない程度の残存量まで水相（E）に抽出洗浄される性質を有していることがより好ましい。

本発明の製造方法で用いることのできるゴム状重合体粒子（A）の粒子径に特に制限は無く、（A）を水性ラテックスの状態で安定的に得ることができるものであれば問題なく使用できるが、工業生産性の面からは、体積平均粒子径が0.03～2μmのものが、製造が容易であるという点でより好ましい。なお体積平均粒子径は、例えば、マイクロトラックUPA、マイクロトラックFRA（何れも日機装（株）製）等を用いて測定することができる。

本発明において用いる水に対し部分溶解性を示す有機溶媒（B）は、ゴム状重合体粒子（A）の水性ラテックスを有機溶媒（B）と混合する場合に、ゴム状重合体粒子（A）が実質的に凝固析出することなく混合が達成され得る少なくとも1種若しくは2種以上の有機溶媒若しくは有機溶媒混合物であれば制限無く使用
5 できるが、20℃における水に対する溶解度が5重量%以上、40重量%以下である有機溶媒であることが好ましく、更には5重量%以上、30重量%以下であることがより好ましい。有機溶媒（B）の20℃における水に対する溶解度が40重量%を越えると、重合体粒子（A）の水性ラテックスが一部凝固を生じて円滑な混合操作に支障をきたす場合がある。前記水に対する溶解度が5重量%未満
10 では、重合体粒子（A）の水性ラテックスとの混合性が不十分となり、円滑な混合が困難になり易い傾向がある。

前記有機溶媒（B）の具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エタノール、（イソ）プロパノール、
15 ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類等から選ばれる1種以上の有機溶媒あるいはその混合物であって、20℃における水に対する溶解度が上記の範囲を満たすものがあげられる。なかでも、反応性を有
20 する重合性有機化合物との親和性および入手のしやすさなどの点から、メチルエチルケトンを50重量%以上含むものがより好ましく、更には75重量%以上含むものが特に好ましい。

有機溶媒（B）の使用量は、ゴム状重合体粒子（A）の種類、あるいはゴム状重合体粒子（A）の水性ラテックス中での固形分濃度によっても変化しうが、
25 ゴム状重合体粒子（A）のラテックス100重量部に対し有機溶媒（B）を50～400重量部用いることが好ましく、より好ましくは70～300重量部である。有機溶媒（B）の量が50重量部未満では、ゴム状重合体粒子（A）を安定して分散できなくなる場合があり、粘度が上昇して取り扱いが困難になる傾向がある。逆に400重量部を超えると、有機溶媒（B）の量が多くなり、後の除去

を考慮すると不経済である。

ゴム状重合体粒子（A）の水性ラテックスおよび水に対し部分溶解性を示す有機溶媒（B）との混合操作に際しては、特別な装置あるいは方法は必要ではなく、良好な混合状態が得られる装置あるいは方法であれば、公知のものが使用可能である。一般的な装置としては、攪拌翼付きの攪拌槽が挙げられるが、スタティックミキサ（静止混合器）やラインミキサ（配管の一部に攪拌装置を組み込む方式）による連続処理も可能である。

本発明においては、前記により得られた混合物（C）を水（D）と接触させる。この操作により、混合物（C）に含まれる有機溶媒（B）の一部が水（D）に溶解し、水相（E）となり得る。同時に、混合物（C）に含まれる水性ラテックス由来の水分も水相（E）へ排除され得る。このため、混合物（C）は水を含んだ有機溶媒（B）中にゴム状重合体粒子（A）を濃縮した形となり、結果として凝集体（F）を生成する。

この凝集体（F）の生成操作は、部分的な未凝集体の発生防止の観点から、攪拌下あるいは攪拌と同等の流動性を付与することができる流動条件下で実施することが望ましい。例えば、攪拌機を備えた攪拌槽での回分操作あるいは連続操作により実施することができる。水（D）の添加方法は、例えば、連続的に添加する方法、一括して添加する方法等が適用できる。

本発明では、当該凝集体（F）の生成操作をより効率的に行うため、前記混合物（C）と水（D）を、攪拌機能を設けた装置に連続供給して混合接触させ、凝集体（F）と水相（E）を連続的に得ることが好ましい。前記攪拌のための攪拌翼或いは装置形状は特に制限されるものではないが、凝集体（F）は水相（E）に対し一般に浮上性があるため、混合物（C）と水（D）を当該装置の底部より供給し、凝集体（F）と水相（E）を装置の上部より抜き出す方法が好ましい。ここで、装置の底部とは装置の底面より液面までの高さに対して底より1/3以下の位置であることを意味し、また装置の上部とは、装置の底面より液面までの高さに対して上部より1/3以上であることを意味する。このように凝集体（F）の生成操作を連続化することにより、装置の小型化による設備コストの抑制、並びに生産性の向上を図ることができる。

前記混合物（C）に添加若しくは接触させる水（D）の量は、ゴム状重合体粒子（A）の種類、ゴム状重合体粒子（A）の水性ラテックス中での固形分濃度、有機溶媒（B）の種類や量によっても変化し得るが、前記水（D）の量は、水性ラテックスと混合させる際に使用した有機溶媒（B）100重量部に対し、40重量部以上、350重量部以下であることが好ましく、60重量部以上、250重量部以下であることがより好ましい。前記水（D）の量が40重量部未満では、ゴム状重合体粒子（A）の凝集体（F）が生成しにくくなる傾向があり、逆に350重量部を超えると生成した凝集体（F）中の有機溶媒（B）の濃度が低くなるため、後工程において凝集体（F）を再分散させる所要時間が長期化するなど分散性が低下する傾向がある。

本発明における凝集操作および生成した凝集体（F）は、以下のような特徴を有するものである。（a）一般に電解質や酸などの凝固剤添加や加熱操作による凝集操作では、ゴム状重合体粒子（A）のラテックスに由来する乳化剤や電解質の大部分が凝集体表面に吸着される、若しくは凝集体内部に包含されている場合が多く、凝集後に水洗操作を行った場合でも除去することは容易ではない。これに対し、本発明では、ゴム状重合体粒子（A）のラテックスと有機溶媒（B）との混合からゴム状重合体粒子（A）の凝集までの操作を通じ、ゴム状重合体粒子（A）に由来する乳化剤や電解質は、凝集体（F）より遊離した後、水相（E）に移行するため、これらを容易に除去することができる。（b）一般に電解質や酸などの凝固剤添加や加熱操作で生成した凝集体は、機械的剪断によっても凝集体からゴム状重合体粒子（A）の1次粒子の状態まで再分散させることが困難であるような強固な凝集体である。これに対し、本発明で得られた凝集体（F）においては、その後、例えばゴム状重合体粒子（A）と親和性を示す有機溶媒と攪拌下で混合させることにより、その大部分がゴム状重合体（A）の1次粒子として再び分散することができる。すなわち、本発明で得られる凝集体（F）は、粒子の合一分散に関して有機溶媒中において可逆性を有する。本発明では、これを緩凝集体という。

ここで、上記（b）に関する理由は十分に解明できていないが、本発明の製造方法においては、ゴム状重合体粒子（A）が、有機溶媒（B）中に粒子分散して

いる状態から、水 (D) の添加に伴い、有機溶媒 (B) 成分の水相 (E) への溶出によるポリマーの濃縮過程を経て、有機溶媒を含有した穏やかな凝集状態にまで可逆的に変化した結果、凝集体 (F) が生成するものと思われ、このため有機溶剤の再添加によって容易にゴム状重合体粒子 (A) の粒子分散が再現できるものと考えている。

従って、生成した凝集体 (F) と、有機溶媒 (B) を含む水相 (E) とを分離することにより、凝集体 (F) に同伴する有機溶剤 (B) に含まれる水分を除き、ゴム状重合体粒子 (A) 由来の乳化剤や電解質の大部分を水相 (E) とともにゴム状重合体粒子 (A) から分離除去した精製ゴム状重合体粒子 (A) を得ることができる。

凝集体 (F) および水相 (E) との分離性は良好であり、濾紙、濾布や比較的開き目の粗い金属製スクリーンを使った濾過操作など一般的な濾過装置を用いて実施することができる。必要により、さらに凝集体 (F) に同伴する水分に残存する乳化剤や電解質などの不純物を除去する場合には、有機溶媒 (B) を含んだ水を添加し、凝集体 (F) と水相 (E) とを分離するという操作を繰り返すことが好ましい。

前記精製ゴム状重合体粒子 (A) を乾燥粉体として得たい場合には、凝集体 (F) を脱水及び／又は脱溶媒後乾燥することにより得ることができる。この際、凝集体 (F) を最後に有機溶媒 (B) を含まない水で洗浄するのが好ましい。なぜなら有機溶媒 (B) を多量に含むと乾燥途中で粒子同士が合一しやすいためである。以上により、不純物の極めて少ないゴム状重合体粒子 (A) の乾燥粉体を得ることができる。

一方、ゴム状重合体粒子 (A) と親和性を示す有機溶媒あるいは反応性基を有する重合性有機化合物 (H) にゴム状重合体粒子 (A) を分散した分散体 (G) 若しくは樹脂組成物を製造する場合、前記の凝集および分離操作を経て得られた凝集体 (F) に含まれる有機溶媒 (B) の量は、凝集体 (F) 全体の重量に対して 30 重量%以上であることが好ましく、35 重量%以上であることがより好ましい。有機溶媒 (B) の含有により、引き続き実施するゴム状重合体粒子 (A) と親和性を示す有機溶媒若しくは反応性基を有する重合性有機化合物への分散を

- 良好に実施することができる。有機溶媒（B）の含有量が凝集体（F）全体の重量に対して30重量%未満では、次工程であるゴム状重合体粒子（A）と親和性を示す有機溶媒若しくは反応性基を有する重合性有機化合物（H）へ分散させるのに要する時間が長期化したり、不可逆な凝集体が残存しやすくなるなどの不都合が生じる場合があり、結果としてゴム状重合体粒子（A）の重合性有機化合物（H）中での分散性が著しく低下する傾向がある。

- 5 以上の一連の操作で分離除去した水相（E）中に含まれるゴム状重合体粒子（A）の量は、水相（E）全量に対し10重量%以下であり、好ましくは5重量%以下、更に好ましくは2重量%以下であり、実質的にゴム状重合体粒子（A）が含まれないことが最も好ましい。

次いで、得られた凝集体（F）をゴム状重合体粒子（A）と親和性を示す有機溶媒に再び分散させることについて説明する。この操作により、凝集体（F）中の精製ゴム状重合体粒子（A）が有機溶媒中に実質的に1次粒子の状態で分散された分散体（G）を得ることができる。

- 15 この際添加する有機溶媒の量は、ゴム状重合体粒子（A）の種類、有機溶媒の種類や量によっても変化しうる。添加する有機溶媒の量は、好ましくはゴム状重合体粒子（A）100重量部に対し、好ましくは40～1400重量部であり、より好ましくは200～1000重量部である。添加する有機溶媒の量が40重量部未満では、有機溶媒中にゴム状重合体粒子（A）が均一に分散しにくくなり、
- 20 ゴム状重合体粒子（A）の凝集体（F）の塊が残ったり、粘度が上昇して取り扱いにくくなる傾向がある。1400重量部を超えると、最終的な揮発分の蒸発除去に際して多量のエネルギーおよび大規模な装置を必要として不経済である。

- なお、ここで用いるゴム状重合体粒子（A）と親和性を示す有機溶媒としては、ゴム状重合体粒子（A）を再分散可能なものであれば特に制限はないが、例えば、
- 25 前工程で用いた有機溶媒（B）で例示したもの、更にはヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、並びにこれらの混合物を例示することができる。また、緩凝集体の再分散性をより確実にするという観点からは、前工程で用いた有機溶媒（B）と同一種の有機溶媒を用いることが好ましい。

本発明において、凝集体（F）とゴム状重合体粒子（A）と親和性を示す有機溶媒の混合操作は特に制限されるものではなく、一般的な攪拌混合機能をもった装置で実施することができる。

- 次に、このようにして得られたゴム状重合体粒子（A）を分散させた分散体（G）に反応性基を有する重合性有機化合物（H）を混合した後、揮発性成分を留去することについて説明する。この操作により、反応性基を有する重合性有機化合物（H）中にゴム状重合体粒子（A）が分散し、かつ重合体粒子に由来する乳化剤や電解質をほとんど含まない樹脂組成物を得ることができる。

- 本発明で用いる反応性基を有する重合性有機化合物（H）としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ビニルエステル樹脂等の熱硬化性樹脂、芳香族ビニル化合物、（メタ）アクリル酸誘導体、シアン化ビニル化合物、マレイミド化合物等のラジカル重合性単量体、ジメチルテレフタレート、アルキレングリコール等の芳香族ポリエステル原料等が挙げられる。なかでも、通常前記ようなゴム状重合体粒子を配合することが比較的困難である、エポキシ樹脂を代表とする熱硬化性樹脂に対して、本発明の方法は特に好適に用いることができる。

- 本発明に用いられうるエポキシ樹脂は、エポキシ基を有する化合物であれば特に制限されないが、本発明に用いられうるエポキシ樹脂はポリエポキシドとも言われるエポキシ樹脂であることが好ましい。前記のエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビフェノール、フェノール類ノボラック等の多価フェノールとエピクロルヒドリンの付加反応生成物などのポリグリシジルエーテル、アニリン、ジアミノベンゼン、アミノフェノール、フェニレンジアミン、ジアミノフェニルエーテル等のモノアミンおよび多価アミンより誘導される多価グリシジルアミン化合物、シクロヘキシルエポキシ等の脂環式エポキシ構造を有する脂環式エポキシ樹脂、多価アルコール類とエピクロルヒドリンとの付加反応生成物、これらの一部の水素を臭素等のハロゲン元素で置換したハロゲン化エポキシ樹脂、アリルグリシジルエーテル等の不飽和モノエポキシドを含む単量体を重合して得られるホモポリマーもしくはコポリマーなどが例示される。これらは1種または2種以上の混合物であっても良い。多価フェノールより合成される多

くのポリエポキシドは、例えば米国特許第4, 431, 782号に開示されている。ポリエポキシドの例としては更に、米国特許第3, 804, 735号、同第3, 892, 819号、同第3, 948, 698号、同第4, 014, 771号、及び、エポキシ樹脂ハンドブック（日刊工業新聞社、昭和62年）に開示されているものが挙げられる。

本発明で用いられ得るエポキシ樹脂は前述のようなものであるが、一般的にはエポキシ等量 (Epoxy Equivalent Weight) として、80～2000を有するものが挙げられる。これらのポリエポキシドは周知の方法で得ることができるが、通常よく用いられる方法として、例えば、多価アルコールもしくは多価フェノールなどに対して過剰量のエピハロヒドリンを塩基存在下で反応させることがあげられる。

本発明で用いられ得るエポキシ樹脂には、反応性希釈剤としてモノエポキシド、例えば、脂肪族グリシジルエーテル、例えばブチルグリシジルエーテル、あるいはフェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテルを含んでいても良い。一般的に知られているように、モノエポキシドはポリエポキシド配合物の化学量論に影響を及ぼすが、これの調整は硬化剤の量、あるいはその他周知の方法で行われ得る。

本発明で用いるエポキシ樹脂成分には、上記エポキシ基含有化合物の硬化剤および／または硬化促進剤を含有することも可能であるが、本製造方法の条件下においては実質的にエポキシ樹脂と意図しない硬化反応を起こさない硬化剤および／または硬化促進剤であることが好ましい。かかる硬化剤および／または硬化促進剤としては、例えば、前述のエポキシ樹脂ハンドブックに記載のものから上記要件を満たすものを選択して使用することができる。

なお、有機溶媒 (B) などの揮発分の留去方法としては、公知の方法が適用できる。例えば、槽内に該混合物を仕込み加熱減圧留去する方法、槽内で乾燥ガスと該混合物を向流接触させる方法、薄膜式蒸発機を用いるような連続式の方法、脱揮機構を備えた押出機あるいは連続式攪拌槽を用いる方法などが挙げられる。揮発分を留去する際の温度や所要時間等の条件は、樹脂組成物の品質を損なわない範囲で適宜選択することができる。また、該組成物に残存する揮発分の量は該

組成物の使用目的に応じ、問題のない範囲で適宜選択できる。

- 本発明の製造方法により、前記重合性有機化合物（H）、例えばエポキシ樹脂成分中に、ゴム状重合体粒子（A）が均一に分散され、更に不純物が少ないエポキシ樹脂組成物を簡便かつ効率的に製造することができる。本発明により得られた樹脂組成物、例えばエポキシ樹脂組成物は、産業用資材やスポーツ用品に有用な繊維あるいはフィラー強化複合材料、接着剤、塗料、コーティング材料、パイプンダー、半導体封止剤や回路基盤用積層板、樹脂付き金属箔等の電気・電子部品材料などの、エポキシ樹脂が通常使用される各種の用途に対して幅広く利用が可能であり、硬化物中のゴム状重合体粒子（A）の分散状態が非常に安定で、かつ
- 5 不純物の少ない硬化成型物を得ることができる。
- 10

- 前述したように、本発明の好ましい形態によれば、不純物を大幅に取り除いた凝集体（F）を連続的に得ることが可能となる。これにより、凝集体（F）と水相（E）の混合物を脱水及び／又は脱溶媒する操作、脱水及び／又は脱溶媒後の凝集体（F）を再度有機溶媒に分散させる操作、凝集体（F）の分散した分散体
- 15 （G）を重合性有機化合物（H）と混合する操作、分散体（G）と重合性有機化合物（H）との混合物より揮発分を留去する操作を連続的に実施することで、多量少品種の製造に好適な連続製造方式とすることが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

- 20 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

- なお、以下において、不純物の残存量は、乳化剤量（アニオン系界面活性剤）、全イオンを指標として分析した。また、エポキシ樹脂成分中のゴム状重合体粒子の分散状態、すなわち凝集の有無は、得られたエポキシ樹脂組成物の硬化物より
- 25 超薄切片を作成した後、透過型電子顕微鏡（TEM）にて観察することにより判断した。

実施例に先立ち、本発明で用いた分析測定方法について以下に説明する。

〔1〕残存乳化剤量

残存乳化剤量は、エポキシ樹脂（H）と混合する前の分散体（G）中に残存す

る乳化剤量を下記の分析方法により測定し、ゴム状重合体粒子（A）の重合に使用された乳化剤全量を100重量%とした際の割合（重量%）として数値化し、指標とした。

〔1-1〕 サンプル前処理

- 5 下記の実施例においてエポキシ樹脂（H）と混合する前のゴム状重合体粒子（A）が分散した分散体（G）を5ml分取し、乾固後、ビーカー内にエタノール50mlとともに投入した。当該試料を10分間攪拌した後、上澄み液を、後述するメチレンブルー法による分析試料とした。

〔1-2〕 メチレンブルー法

- 10 分液ロートに水30ml、アルカリ性ホウ酸ナトリウム溶液10ml、メチレンブルー溶液（0.025重量%水溶液）5mlを投入した。これにクロロホルム20mlを加え、3～5分間振とうし、クロロホルム層を分離除去した。前記クロロホルムの添加／除去の操作をクロロホルム層の着色がなくなるまで繰り返した。次に、希硫酸（2.9重量%水溶液）3mlとクロロホルム20mlと〔
15 1-1〕で調製した試料2mlを加え、3～5分間振とうした後、クロロホルム層を分光光度計（（株）島津製作所製、分光光度計UV-2200）を用い、波長650nmの吸収において、エポキシ樹脂（A）を混合する前の分散体（G）中の残存乳化剤量を測定した。なお、アルカリ性ホウ酸ナトリウム溶液は、四ホウ酸ナトリウム十水和物1.9重量%水溶液500mlに0.4重量%水酸化ナ
20 トリウム溶液500mlを混合し、作製した。

〔2〕 残存電解質（全イオン）

- サンプル前処理と同様にして得た上澄み液を、電気伝導度測定用試料とし、電気伝導度計（京都電子工業（株）製、GM-117）を用い測定した。ゴム状重合体粒子（A）のラテックスに由来するイオン量の全量（ゴム状重合体粒子（A）
25 ）を乾固したものの測定値）に対する、一連の操作により除去されたイオン量の割合を、全イオン除去率として算出した。

〔3〕 凝集体（F）中の有機溶媒の比率

凝集体（F）中の有機溶媒の比率は、実施例および比較例の方法により得られた凝集体（F）の固形分濃度（SC）および含水率（WC）を下記の方法により

測定し、次式により算出した。

凝集体 (F) 中の有機溶媒の比率 = $100 - (SC + WC)$

[3-1] 凝集体 (F) の固形分濃度 (SC) の測定

- 凝集体 (F) を所定量分取し、熱風乾燥機内にて乾燥し、乾燥前後の重量変化
- 5 から、凝集体 (F) の固形分濃度 (SC) を算出した。

[3-2] 凝集体 (F) の含水率 (WC) の測定

凝集体 (F) を所定量分取し、可溶性溶媒に分散させた後、カールフィッシャー法により、凝集体 (F) 中の水分量を測定し、凝集体 (F) 全体に対する含水率 (WC) を算出した。

- 10 [4] 水相中に含まれるゴム状重合体粒子 (A) 成分の定量

実施例および比較例で記載の方法により排出された水相の一部を取り、120℃にて十分乾燥させて得られる残渣を、これを水相中に含まれるゴム状重合体粒子 (B) 成分量とした。

[5] エポキシ樹脂組成物中の揮発成分

- 15 実施例および比較例においては、エポキシ樹脂組成物を得るために、下記に定義する揮発成分が5000ppmに達するまで減圧留去を継続した。エポキシ樹脂組成物約3gを精秤後、熱風乾燥機内で設定温度170℃にて20分間加熱し、加熱前後の重量を測定することにより、減少した重量分を揮発成分 (ppm) として、加熱前の重量に対する重量分率を算出した。

- 20 [6] ゴム状重合体粒子の分散状態

[6-1] エポキシ樹脂硬化物の作成

- 100ml ビーカーに、実施例および比較例で得られたエポキシ樹脂組成物51.9gおよびジアミノジフェニルスルホン (東京化成社製) 13.1gを投入し、攪拌下で混合した。この混合物を真空乾燥機内に静置し、まず窒素雰囲気下
- 25 で130℃に加熱した後、減圧下で10分間揮発成分を脱泡除去した。この混合物を100mm×150mm×3mm寸法の金型に注入後、180℃で2時間加熱してから更に220℃で2時間加熱して硬化させ、硬化成型物を得た。

[6-2] 透過型電子顕微鏡によるゴム状重合体粒子の分散状態の観察

- 得られた成型物の一部を切り出し、酸化オスミウムでゴム状重合体粒子を染色
- 30 処理した後、薄片を切り出し、透過型電子顕微鏡 (日本電子製、JEM1200

EX型)を用いて倍率10000倍にて観察し、エポキシ樹脂硬化物中のゴム状重合体粒子の分散状態を判定した。

(製造例1) ゴム状重合体粒子(A) ラテックスの製造

100L耐圧重合機中に、水200重量部、リン酸三カリウム0.03重量部、
5 リン酸二水素カリウム0.25重量部、エチレンジアミン4酢酸0.002重量部、硫酸第一鉄0.001重量部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1.5重量部を投入し、攪拌しつつ十分に窒素置換を行なって酸素を除いた後、ブタジエン75重量部およびスチレン25重量部を系中に投入し、45℃に昇温した。パラメンタンハイドロパーオキサイド0.015重量部、続いてナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.04重量部を投入し重合を開始した。
10 重合開始から4時間目に、パラメンタンハイドロパーオキサイド0.01重量部、エチレンジアミン4酢酸0.0015重量部および硫酸第一鉄0.001重量部を投入した。重合10時間目に減圧下残存モノマーを脱揮除去し、重合を終了した。重合転化率は98%、得られたスチレン-ブタジエンゴムラテックスの体積
15 平均粒子径は0.1μmあった。

続いて3Lガラス容器に、前記ゴムラテックス1300g(スチレン・ブタジエンゴム粒子420gを含み、乳化剤としてゴムの固形分に対して1.5重量%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含む。)および純水440gを仕込み、窒素置換を行いながら70℃で攪拌した。アゾビスイソブチロニトリル(A
20 IBN)1.2gを加えた後、スチレン54g、メタクリル酸メチル72g、アクリロニトリル36g、メタクリル酸グリシジル18gの混合物を3時間かけて連続的に添加しグラフト重合した。添加終了後、更に2時間攪拌して反応を終了させ、ゴム状重合体粒子(A)のラテックスを得た。重合転化率は99.5%であった。得られたラテックスはそのまま使用した。

25 (実施例1)

攪拌機付き1L槽(内径100mm、翼径75mmの4枚平パドル翼を軸方向に3段設置した攪拌機)にメチルエチルケトン(20℃での水の溶解度、10重量%)126gを入れ、500rpmの攪拌下に製造例1で得られたゴム状重合体粒子(A)の水性ラテックス126gを投入した。均一に混合後、500rpm

mの攪拌下に水200 gを80 g／分の供給速度で添加した。供給終了後、速やかに攪拌を停止したところ、浮上性の凝集体（F）および有機溶媒を一部含む水相からなるスラリー液を得た。

- 次に、一部の水相を含む凝集体（F）を残し、水相を槽下部の払い出し口より
5 348 g排出させた。一部の水相を含む凝集体（F）は104 gであり、その有機溶媒の比率は、凝集体（F）全体の重量に対して39重量パーセントであった。凝集体（F）は浮上性を有しており、凝集体（F）は粒径分布をもつ粒子であり、一部をサンプリングして画像解析したところ、その数平均粒子径は約5 mmであった。また、排出された水相中のゴム状重合体粒子（A）成分の濃度は0.
10 23重量パーセントであった。

- 得られた凝集体（F）を吸引瓶つきフィルタで濾過脱水し、箱型乾燥機を用いて窒素雰囲気中で40℃にて12時間乾燥して精製ゴム状重合体粒子（A）を得た。得られた凝集体の一部をサンプリングして、メチルエチルケトンを加えて、分散ドープを作成して、残存する乳化剤および電解質を測定した結果、除去率はそ
15 れぞれ95%、90%であった。

（実施例2）

- 実施例1で得られた凝集体（F）94 gにメチルエチルケトン136 gを加え、500 rpmの攪拌条件で30分混合し、ゴム状重合体粒子（A）を均一に分散した分散体（G）を得た。この分散体（G）をジャケットおよび攪拌機付き
20 L槽（内径100 mm、翼型90 mmのアンカー翼を設置した攪拌機）に移し、エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、エピコート828）92 gを加えて均一に混合した。その後、ジャケット温度（温水）を60℃に設定し、真空ポンプ（油回転式真空ポンプ、佐藤真空（株）製TSW-150）を用い、揮発成分が減圧下に所定の濃度（5000 ppm）に達するまで留去を継続し、
25 ギム状重合体粒子（A）を含んだ透明度のあるエポキシ樹脂組成物を得た。揮発に要した時間は、5時間20分であった。このエポキシ樹脂組成物より得られた硬化物中のゴム状重合体粒子（A）の分散状態を観察した結果、凝集なく均一に分散されていた。

(実施例3)

攪拌機付き1 L槽（内径100 mm、翼径56 mmの三方後退翼を設置した攪拌機）にメチルエチルケトン144 gを入れ、400 rpmの攪拌下に製造例1で得られたゴム状重合体粒子（A）の水性ラテックス144 gを投入し、均一に混合した。攪拌を停止した状態で、水207 gを槽下部の払い出し口より静かに導入した後、400 rpmの攪拌下に2分間攪拌した。攪拌終了後、凝集体（浮上性）と有機溶媒を含む水相からなるスラリー液を得た。次に、一部の水相を含む凝集体を残し、水相を槽下部の払い出し口より373 g排出させた。一部の水相を含む凝集体は122 gであり、その有機溶媒の比率は、凝集体全体の重量に対して45重量パーセントであった。凝集体の数平均粒子径は約5 mmであった。また、排出された水相中のゴム状重合体（A）成分の濃度は0.28重量パーセントであった。以下、実施例1と同様の操作により、重合体粒子を得た。得られた凝集体の一部をサンプリングして、メチルエチルケトンを加えて、分散ドープを作成して、残存する乳化剤および電解質を測定した結果、除去率はそれぞれ92%、85%であった。

(実施例4)

実施例3で得られた凝集体122 gにメチルエチルケトン173 gを加え、400 rpmの攪拌条件で30分混合し、ゴム状重合体粒子を均一に分散した分散体を得た。この分散体をジャケットおよび攪拌機付き1 L槽（内径100 mm、翼型90 mmのアンカー翼を設置した攪拌機）に移し、エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、エピコート828）116 gを加えて均一に混合した。その後、ジャケット温度（温水）を60℃に設定し、真空ポンプを用い揮発成分を減圧下に所定の濃度（5000 ppm）に達するまで留去を継続し、ゴム状重合体粒子を含んだ透明度のあるエポキシ樹脂組成物を得た。揮発に要した時間は、5時間20分であった。このエポキシ樹脂組成物より得られた硬化物中のゴム状重合体粒子の分散状態を観察した結果、凝集なく均一に分散されていた。

(比較例1) 凝固剤添加による凝集粒子の不純物残存量

攪拌機付き1 L槽（内径100 mm、翼径75 mmの4枚平パドル翼を軸方向に

3段設置した攪拌機)に製造例1のゴム状重合体粒子(A)の水性ラテックス500gを入れ、400rpmの攪拌下に凝固剤として35重量%塩化カルシウム水溶液13gを投入し凝集体を生成させた。この凝集体を吸引瓶付きフィルタでろ過脱水した。500gの水をフィルタ上の凝集体に添加して洗浄後、箱型乾燥機を用いて40℃にて12時間乾燥してゴム状重合体粒子を得た。洗浄後の凝集体を別途10gサンプリングして、ホモミキサを用いメチルエチルケトン100gと混合させてみると、ゴム状重合体粒子はメチルエチルケトンに完全に分散せず、一部凝集粒子の形状を有したままであった。したが、サンプルの前処理として、洗浄後の凝集体を10gサンプリングしてメタノールと混合して不純物を抽出し、50mlとしたものを用いて残存する乳化剤及び電解質を測定した結果、除去率はそれぞれ22%および15%であった。

(比較例2) 凝固剤添加による凝集粒子の樹脂組成物中への分散性

比較例1で得られた乾燥後のゴム状重合体(A)50gをジャケットおよび攪拌機付き1L槽(内径100mm、翼型90mmのアンカー翼を設置した攪拌機)に移し、エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、エピコート828)135gを加えて均一に混合した。その後、ジャケット温度(温水)を60℃に設定し、真空ポンプを用い揮発成分が減圧下に所定の濃度(5000ppm)に達するまで留去を継続し、ゴム状重合体粒子を含んだ透明度のあるエポキシ樹脂組成物を得た。揮発に要した時間は、5時間20分であった。このエポキシ樹脂組成物より得られた硬化物中のゴム状重合体粒子の分散状態を観察した結果、ゴム状重合体粒子が硬化物全体で凝集していることが確認された。

(比較例3) ラテックスを直接混合した場合での樹脂組成物中の重合体粒子の分散性

ジャケットおよび攪拌機付き1L槽(内径100mm、翼型90mmのアンカー翼を設置した攪拌機)に、製造例1のゴム状重合体粒子(A)の水性ラテックス150gを入れ、エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、エピコート828)121gを加えて均一に混合した。その後、ジャケット温度(温水)を60℃に設定し、真空ポンプを用い揮発成分を減圧下に所定の濃度(5000

p p m) まで留去を継続し、ゴム状重合体粒子を含んだエポキシ樹脂組成物を得た。残存する水分が多いために揮発分留去に11時間40分を要した。このエポキシ樹脂組成物より得られた硬化物中のゴム状重合体粒子の分散状態を観察した結果、ゴム状重合体粒子が硬化物全体で凝集していることが確認された。

5 (比較例4) 有機溶媒を使用したラテックス中の不純物除去

攪拌機付き1L槽(内径100mm、翼径75mmの4枚平パドル翼を軸方向に3段設置した攪拌機)にメチルエチルケトン500gを入れ、100rpmの攪拌下に製造例1で得られたゴム状重合体粒子(A)の水性ラテックス126gを投入した。均一混合後、16時間静置し、上相(水を含むメチルエチルケトン相)590gと下相(水相)36gの2相分離状態の混合液が得られた。上相をサンプリングして残存する乳化剤および電解質を測定した結果、除去率はそれぞれ18%および14%であった。

(比較例5) 有機溶媒を使用した場合での樹脂組成物中の重合体粒子の分散性
比較例4で得られた有機相(上相、メチルエチルケトン相)590gをジャケットおよび攪拌機付き1L槽(内径100mm、翼型90mmのアンカー翼を設置した攪拌機)に移し、エポキシ樹脂(ジャパネポキシレジン(株)製、エピコート828)97gを加えて均一に混合した。その後、ジャケット温度(温水)を60℃に設定し、真空ポンプを用い揮発成分が減圧下に所定の濃度(5000ppm)に達するまで留去を継続し、ゴム状重合体粒子を含んだ透明度のあるエポキシ樹脂組成物を得た。揮発に要した時間は、8時間50分であった。このエポキシ樹脂組成物より得られた硬化物中のゴム状重合体粒子の分散状態を観察した結果、ゴム状重合体粒子が硬化物の一部で凝集していることが確認された。

(比較例6) 有機溶媒および電解質を使用したラテックス中の不純物除去

25℃に保たれた攪拌機付き1L槽(内径100mm、翼径75mmの4枚平パドル翼を軸方向に3段設置した攪拌機)にメチルエチルケトン340gを導入し、攪拌しながら、製造例1のゴム状重合体粒子(A)の水性ラテックス252gを投入した。均一混合後、水126gを投入し、攪拌しながら、5%硫酸ナトリウム水溶液30gを添加し、有機相と水相を分離した後、水相を排出した。得

られた水相をサンプリングして残存する乳化剤および電解質を測定した結果、除去率はそれぞれ60%および35%であった。

また、この有機相をエポキシ樹脂204 gと混合した後、真空ポンプを用い揮発成分が減圧下に所定濃度5000 ppmに達するまで留去させ、ゴム状重合体
5 粒子を含んだエポキシ樹脂組成物を得た。揮発に要した時間は9時間10分であった。このエポキシ樹脂組成物より得られた硬化物中のゴム状重合体粒子の分散状態を観察した結果、凝集なく均一に分散されていた。

(実施例5)

槽径70 mm、高さ350 mmの堅型1 L攪拌槽に、翼径50 mmのタービン
10 翼を4段設置し、450 rpmで攪拌した。続いて、製造例1のゴム状重合体粒子(A)の水性ラテックスと、メチルエチルケトン(B)を等重量で混合した混合物(C)を、攪拌槽の底面から50 mmの位置より128 ml/minの供給速度で供給した。同時に、攪拌槽底部の同じ高さに設置した別の供給口より水(D)を92 ml/minの供給速度で供給した。ゴム状重合体粒子(A)の水性
15 ラテックス、メチルエチルケトン(B)、水(D)の混合比率は、100重量部、100重量部、160重量部であって、攪拌槽内の滞留時間は4.5分であった。攪拌槽底面から液面までの高さは300 mmであった。攪拌槽上部の液面位置からのオーバーフローにより凝集体(F)と水相(E)からなるスラリー液を回収した。10分間操作を行い、ゴム状重合体粒子(A)の水性ラテックス580 g
20 の凝集を行った。得られたスラリーを脱液し、凝集体(F)にメチルエチルケトンを加えて分散体(G)を作成し、残存する乳化剤および電解質を測定した。除去率はそれぞれ95%および90%であり良好な品質であった。

(実施例6)

実施例5で得られた凝集体(F)94 gにメチルエチルケトン136 gを加え、
25 毎分500 rpmの攪拌条件で30分混合し、ゴム状重合体粒子(A)が均一に分散した分散体(G)を得た。この分散体をジャケットおよび攪拌機付き1 L槽(内径100 mm、翼型90 mmのアンカー翼を設置した攪拌機)に移し、エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、エピコート828)92 gを加えて均一に混合した後、ジャケット温度(温水)を60℃に設定し、真空ポンプ(

油回転式真空ポンプ、佐藤真空（株）製TSW-150）を用いて揮発成分が所定の濃度（5000ppm）に達するまで減圧下で留去を継続し、ゴム状重合体粒子（A）を含んだ透明度のあるエポキシ樹脂組成物を得た。このエポキシ樹脂組成物より得られた硬化物中のゴム状重合体粒子の分散状態を観察した結果、ゴム状重合体粒子は凝集することなく均一に分散されていた。

（実施例7）

水（D）の供給量を106ml/min、184重量部とした以外は、実施例5と同様の操作を行った。装置内の滞留時間は4.3分であった。攪拌槽上部の液面位置からのオーバーフローにより回収した凝集体（F）の一部にメチルエチルケトンを加えて分散ドープを作成し残存する乳化剤および電解質を測定した。除去率はそれぞれ90%および80%であり、良好な品質であった。

（実施例8）

実施例7で得られた凝集体（F）を用いた以外は、実施例6と同様の操作を行い、ゴム状重合体粒子を含んだエポキシ樹脂組成物を得た。このエポキシ樹脂組成物より得られた硬化物中のゴム状重合体粒子の分散状態を観察した結果、ゴム状重合体粒子は凝集することなく均一に分散されていた。

（実施例9）

実施例7で得られた凝集体を70℃の乾燥機で2時間乾燥させた。その結果、体積平均粒子径が約800μmの乾燥粉体を得られた。

（実施例10）

攪拌機付き1L槽（内径100mm、翼径56mmの三方後退翼を設置した攪拌機）にメチルエチルケトン144gを入れ、400rpmの攪拌下に製造例1で得られたゴム状重合体粒子（A）の水性ラテックス144gを投入し、均一に混合した。液体積は530mlであった。攪拌を停止した状態で、水207gを槽下部の払い出し口より静かに導入した後、400rpmの攪拌下に4.5分間攪拌した。攪拌終了後、浮上性の凝集体（F）と有機溶媒を含む水相（E）からなるスラリー液を得た。原料供給開始からスラリー液を得るまでに約12分を要した。

得られた凝集体の一部をサンプリングし、メチルエチルケトンを加えて、分散

ドープを作成し、残存する乳化剤および電解質を測定した。その結果、除去率はそれぞれ92%および85%であり、連続操作で凝集を行った実施例5と品質面での有意差はなかった。

(実施例11)

- 5 実施例10で得られた凝集体を用いた以外は、実施例6と同様の操作を行い、ゴム状重合体粒子を含んだエポキシ樹脂組成物を得た。このエポキシ樹脂組成物より得られた硬化物中のゴム状重合体粒子の分散状態を観察した結果、凝集することなく均一に分散されており、実施例6若しくは8と同等の品質であった。

10 産業上の利用可能性

本発明の製造方法によれば、水性ラテックスの状態で得たゴム状重合体粒子を有機溶媒の存在下に凝固剤を用いずに緩凝集体を得て、不純物を効率的に水相側に排出させるという簡便な方法により精製されたゴム状重合体粒子を製造できる。また水性ラテックスと有機溶媒との混合物および水を連続的に混合接触すること

- 15 により、凝集体を連続的に回収できるため、製造効率が高く装置コストも抑制できる。

更に、得られた緩凝集体は可逆性を有しているので、例えば、有機溶媒に再分散させた後、重合性有機化合物等と混合することで、ゴム状重合体粒子を該重合性有機化合物中に均一に混合分散できる。すなわち、重合体粒子に由来する乳化

- 20 剤や電解質等の不純物を大幅に低減した樹脂組成物を製造することができる。

請求の範囲

1. ゴム状重合体粒子 (A) の水性ラテックスを水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) と混合して得られる混合物 (C) に対して、水 (D) を接触させて、
5 有機溶媒 (B) を含有するゴム状重合体粒子 (A) の凝集体 (F) を水相 (E) 中に生成させた後、凝集体 (F) を分離することを特徴とする、精製ゴム状重合体粒子 (A) の製造方法。
2. 混合物 (C) に対して、水 (D) を連続的に混合接触させることを特徴とする、請求項 1 記載の製造方法。
- 10 3. 混合物 (C) と水 (D) を攪拌装置の底部より供給し、凝集体 (F) と水相 (E) の混合物を攪拌装置の上部より回収することを特徴とする、請求項 2 記載の製造方法。
4. 請求項 1 乃至 3 に記載の製造方法により得られた精製ゴム状重合体粒子 (A) の凝集体 (F) を脱水及び／又は脱溶媒後乾燥することを特徴とする、精製
15 ゴム状重合体粒子 (A) の製造方法。
5. 請求項 1 乃至 3 に記載の製造方法により得られた精製ゴム状重合体粒子 (A) の凝集体 (F) に、ゴム状重合体粒子 (A) と親和性を示す有機溶媒を添加し、該ゴム状重合体粒子 (A) が前記有機溶媒中に分散した分散体 (G) を得ることを特徴とする、分散体 (G) の製造方法。
- 20 6. 反応性基を有する重合性有機化合物 (H) にゴム状重合体粒子 (A) を分散した樹脂組成物の製造方法であって、請求項 5 に記載の製造方法により得られた分散体 (G) と前記重合性有機化合物 (H) と混合した後、揮発性成分を留去することを特徴とする、樹脂組成物の製造方法。
7. 反応性基を有する重合性有機化合物 (H) にゴム状重合体粒子 (A) を分
25 散した樹脂組成物の製造方法であって、請求項 1 乃至 3 に記載の製造方法により得られた凝集体 (F) と前記重合性有機化合物 (H) と混合した後、揮発性成分を留去することを特徴とする、樹脂組成物の製造方法。
8. 反応性基を有する重合性有機化合物 (H) がエポキシ樹脂であることを特徴とする、請求項 6 又は 7 に記載の樹脂組成物の製造方法。

9. 水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) の 20℃における水に対する溶解度が5重量%以上、40重量%以下であることを特徴とする、請求項1乃至8のいずれかに記載の製造方法。

10. ゴム状重合体粒子 (A) の水性ラテックスおよび水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) を混合して得られる混合物 (C) に対して接触させる水 (D) の量が、有機溶媒 (B) 100重量部に対し40重量部以上、350重量部以下であることを特徴とする、請求項1乃至9のいずれかに記載の製造方法。

11. 凝集体 (F) 中に含まれる水に対し部分溶解性を示す有機溶媒 (B) の比率が、凝集体 (F) 全体の重量に対して30重量%以上であることを特徴とする、請求項1乃至10のいずれかに記載の製造方法。

12. ゴム状重合体粒子 (A) が、2層以上の多層構造を有する重合体であって、少なくとも1層以上の架橋ゴム状重合体層を含むことを特徴とする、請求項1乃至11のいずれかに記載の製造方法。

13. ゴム状重合体粒子 (A) が、ジエン系単量体および (メタ) アクリル酸エステル単量体から選ばれる少なくとも1種以上の単量体50～100重量%、および他の共重合可能なビニル単量体0～50重量%から構成されるゴム弾性体、ポリシロキサンゴム系弾性体、またはこれらの混合物からなるゴム粒子コア (A-1) 40～95重量%の存在下に、(メタ) アクリル酸エステル、芳香族ビニル、シアン化ビニル、不飽和酸誘導体、(メタ) アクリルアミド誘導体、マレイミド誘導体から選ばれる少なくとも1種以上のビニル重合性単量体を重合して得られるシェル層 (A-2) 5～60重量%を有するグラフト共重合体であることを特徴とする、請求項1乃至12のいずれかに記載の製造方法。

14. ゴム状重合体粒子 (A) のシェル層 (A-2) に、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、炭素-炭素2重結合からなる群から選ばれる少なくとも1種の反応性官能基を有することを特徴とする、請求項13記載の製造方法。

15. 請求項1乃至3に記載の製造方法により得られる、ゴム状重合体粒子 (A)、有機溶媒 (B) および水 (D) よりなる凝集体 (F)。

16. 請求項1乃至4に記載の製造方法により得られる重合体粒子。

17. 請求項5に記載の製造方法により得られる、ゴム状重合体粒子（A）、
ゴム状重合体粒子（A）と親和性を示す有機溶媒および水（D）よりなる分散体
（G）。

18. 請求項6乃至14のいずれかに記載の製造方法により得られる樹脂組成
5 物。

19. 請求項8乃至14のいずれかに記載の製造方法により得られるエポキシ
樹脂組成物を硬化させた硬化成形物。

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/013017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08J3/16, C08L21/00, C08L51/04, C08L63/00, C08L83/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08J3/16, C08L7/00-21/02, C08L51/04, C08L63/00-63/10, C08L83/04-83/08 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-93304 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 March, 1992 (26.03.92), Page 1, lower left column, lines 5 to 15 (Family: none)	1-19
A	JP 3-26716 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 05 February, 1991 (05.02.91), Page 1, lower left column, lines 5 to 13 (Family: none)	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 October, 2004 (12.10.04)		Date of mailing of the international search report 02 November, 2004 (02.11.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J 3/16、C08L 21/00、C08L 51/04、C08L 63/00、
C08L 83/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J 3/16、C08L 7/00- 21/02、C08L 51/04、
C08L 63/00- 63/10、C08L 83/04- 83/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-93304 A (三菱レイヨン株式会社) 1992. 03. 26、第1頁左下欄第5-15行 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 3-26716 A (日本合成ゴム株式会社) 1991. 02. 05、第1頁左下欄第5-13行 (ファミリーなし)	1-19

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 10. 2004

国際調査報告の発送日

02.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456